

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-053784  
(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.CI.

C10M163/00  
//(C10M163/00  
C10M159:22  
C10M133:56 )  
C10N 10:04  
C10N 20:00  
C10N 30:04  
C10N 40:25

(21)Application number : 08-226122

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 09.08.1996

(72)Inventor : NAGANUMA NORIYUKI  
FUJINO KENJI

## (54) LUBRICATING OIL FOR DIESEL ENGINE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lubricating oil for a diesel engine which can prevent corrosion and wear by sulfuric acid with a comparatively little addition of a metallic detergent-dispersant.

SOLUTION: This oil is manufactured by compounding a) 0.04-0.2wt.% as calcium of high basic calcium salicylate having a basicity number of not less than 100mgKOH/g, b) 0.01-0.1wt.% as calcium of lowly basic calcium salicylate and/or calcium phenate having a base number of less than 100mgKOH/g, and c) not less than 0.02wt.% as nitrogen of polyalkenyl saccinic imide, or a) 0.04-0.2wt.% as magnesium of highly basic magnesium salicylate having a base number of not less than 100mgKOH/g, b) 0.01-0.1wt.% as calcium of lowly basic calcium salicylate having a base number of less than 100mgKOH/g, and c) not less than 0.02wt.% as nitrogen of polyalkenyl saccinic imide, in a base oil comprising a mineral oil and/or a synthetic oil.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3241603

[Date of registration] 19.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-53784

(43)公開日 平成10年(1998)2月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 10 M 163/00  
// (C 10 M 163/00  
159: 22  
133: 56)  
C 10 N 10: 04

識別記号 庁内整理番号

F I  
C 10 M 163/00

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平8-226122

(22)出願日

平成8年(1996)8月9日

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 長沼 伯之

埼玉県戸田市新曾南三丁目17番35号 株式  
会社ジャパンエナジー内

(72)発明者 藤野 慶司

埼玉県戸田市新曾南三丁目17番35号 株式  
会社ジャパンエナジー内

(74)代理人 弁理士 藤吉 一夫

(54)【発明の名称】 ディーゼルエンジン用潤滑油

(57)【要約】

【課題】 金属系清浄分散剤の添加が比較的少なくて  
も、硫酸による腐食・摩耗を抑制できるディーゼルエン  
ジン用潤滑油を提供する。

【解決手段】 鉱油および／または合成油を基油とし、  
(a) 塩基価100mgKOH/g以上の高塩基性カル  
シウムサリチレートをカルシウム量として0.04～  
0.2重量%、(b) 塩基価100mgKOH/g未満  
の低塩基性カルシウムサリチレートおよび／またはカル  
シウムフェネートをカルシウム量として0.01～0.  
1重量%、および、(c) ポリアルケニルこはく酸イミ  
ドを窒素量として0.02重量%以上含有するもの、ま  
たは、(a) 塩基価100mgKOH/g以上の高塩基  
性マグネシウムサリチレートをマグネシウム量として  
0.04～0.2重量%、(b) 塩基価100mgKO  
H/g未満の低塩基性カルシウムサリチレートをカルシ  
ウム量として0.01～0.1重量%、および、(c)  
ポリアルケニルこはく酸イミドを窒素量として0.02  
重量%以上含有するものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛油および／または合成油を基油とし、(a) 塩基価100mg KOH/g以上の高塩基性カルシウムサリチレートをカルシウム量として0.04～0.2重量%、(b) 塩基価100mg KOH/g未満の低塩基性カルシウムサリチレートおよび／またはカルシウムフェネートをカルシウム量として0.01～0.1重量%、および、(c) ポリアルケニルこはく酸イミドを窒素量として0.02重量%以上含有することを特徴とするディーゼルエンジン用潤滑油。

【請求項2】 鉛油および／または合成油を基油とし、(a) 塩基価100mg KOH/g以上の高塩基性マグネシウムサリチレートをマグネシウム量として0.04～0.2重量%、(b) 塩基価100mg KOH/g未満の低塩基性カルシウムサリチレートをカルシウム量として0.01～0.1重量%、および、(c) ポリアルケニルこはく酸イミドを窒素量として0.02重量%以上含有することを特徴とするディーゼルエンジン用潤滑油。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディーゼルエンジンに用いられる潤滑油の組成に関し、特には、硫酸による腐食・摩耗を抑制しうるディーゼルエンジン用潤滑油（以下、単にエンジン油ともいう）の組成に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジンの燃料に用いられる軽油、重油には、硫黄分が含まれており、燃焼に伴い排気ガス中には硫黄酸化物が含まれることとなる。近年、自動車用などの陸上用ディーゼルエンジンには、低硫黄含有の軽油が用いられることが多いが、同時に、排気ガスを循環して再燃焼させるEGR（Exhaust Gas Recirculation、排気ガス再循環）装置を用いる場合には、排気ガス中に硫黄酸化物が多く含まれることとなる。

【0003】 排気ガス中には、硫黄酸化物とともに水も含まれており、これらが反応して硫酸を生成する。生成した硫酸の一部分は、エンジン油に含まれることとなり、エンジン部材を腐食し、摩耗することとなる。このため、従来は、塩基性を有する金属系清浄分散剤を比較的多量に添加し、この硫酸を中和していた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、エンジン油に金属系清浄分散剤を比較的多く添加すると、エンジン油は一部分が燃焼室内で燃焼するため、金属系清浄分散剤に起因する灰分が多く排気ガス中に含まれることとなる。ディーゼルエンジンの排気ガスは、排ガス触媒やパティキュレートを除去するフィルターを通して排出されるが、このような灰分は、排ガス触媒を被毒したり、フィルターを詰まらせたりする。

【0005】 本発明の目的は、金属系清浄分散剤の添加

が比較的少なくても、硫酸による腐食・摩耗を抑制できるディーゼルエンジン用潤滑油を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の目的を達成するために銳意研究を行った結果、特定の金属系清浄分散剤を組合わせることによって、灰分の比較的少ないディーゼルエンジン用潤滑油であっても、硫酸による腐食・摩耗を抑制できることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明によるディーゼルエンジン用潤滑油は、鉛油および／または合成油を基油とし、(a) 塩基価100mg KOH/g以上の高塩基性カルシウムサリチレートをカルシウム量として0.04～0.2重量%、(b) 塩基価100mg KOH/g未満の低塩基性カルシウムサリチレートおよび／またはカルシウムフェネートをカルシウム量として0.01～0.1重量%、および、(c) ポリアルケニルこはく酸イミドを窒素量として0.02重量%以上含有するもの、また、(a) 塩基価100mg KOH/g以上の高塩基性マグネシウムサリチレートをマグネシウム量として0.04～0.2重量%、(b) 塩基価100mg KOH/g未満の低塩基性カルシウムサリチレートをカルシウム量として0.01～0.1重量%、および、(c) ポリアルケニルこはく酸イミドを窒素量として0.02重量%以上含有するもの、また、

【0008】

【好ましい実施の態様】

【基油】 本発明で用いる基油は、潤滑油留分の鉛油あるいは合成油であり、潤滑油組成物の大半を占める基本成分として使用される基油は、どのような潤滑油基油でも使用することができる。具体的には、鉛油としては、パラフィン系原油などの常圧蒸留残渣を減圧蒸留して得られる留分を、フルフラールなどによる溶剤抽出、水素化精製、MEK／トルエンなどによる溶剤脱蠣などの処理方法によって処理することで得られる潤滑油基油、前記減圧蒸留の残渣を脱瀝して得られる脱瀝油を前記の適宜な処理方法によって処理することで得られる潤滑油基油、スッラクワックスなどを水素化異性化して得られる異性化油の適当な留分をMEK／トルエン溶剤脱蠣して得られる高精製基油、及びこれらの混合物などが使用できる。

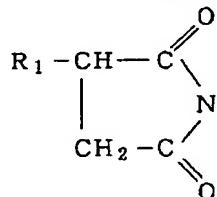
【0009】 また、合成油としては、 $\alpha$ -オレフィンのオリゴマー、アジピン酸などの二塩基酸と第一級アルコールから合成されるジエステルやネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールと1価塩基酸とから合成されるポリオールエステル、アルキルベンゼン、ポリオキシアルキレングリコール、及びこれらの混合物などが挙げられる。さらに、適宜の鉛油と合成油を組み合わせた混合油も、本発明の基油として用いることは言う

までもない。

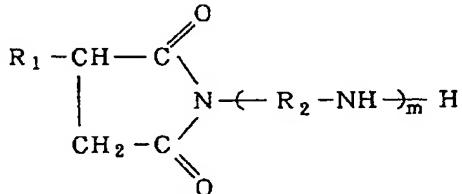
【0010】 [高塩基性カルシウムサリチレート／マグネシウムサリチレート] 本発明で用いる高塩基性カルシウムサリチレートまたはマグネシウムサリチレートは、塩基価は、100mgKOH/g以上であり、特には、150～350mgKOH/gが好ましい。通常、塩基度としては、1.0以上であり、特には、1.5～3.0が好ましい。ここで、塩基度は、([全CaまたはMgの当量] / [アルキルカルチル酸の当量]) - 1で定義される。具体的には、シェル化学製SAP001、SAP005、SAP007、オスカ化学製OSCA435B、OSCA463などを用いることができる。

【0011】全潤滑油重量に対しての高塩基性サリチレートの添加量は、金属重量（カルシウムまたはマグネシウムの重量）に換算して0.04～0.2重量%であり、好ましくは0.1～0.2重量%である。この添加量が0.04重量%未満では硫酸による腐食・摩耗の抑制効果が十分でなく、0.2重量%を超えて添加しても、灰分が増して適切でない。

【0012】[低塩基性カルシウムサリチレート／カルシウムフェネート]本発明で用いる低塩基性カルシウムサリチレート、カルシウムフェネートは、塩基価が10\*



【化2】



式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数30以上のオレフィンオリゴマー残基であり、 $R_3$ は炭素数2～4のアルキレン基であり、 $m$ は1～10の整数である。

【0015】また、化1、化2で示されるポリアルケニルこはく酸イミドにほう素を付加したものの誘導体も本発明のポリアルケニルこはく酸イミドとして用いることができる。本発明のポリアルケニルこはく酸イミドとして、平均分子量が、500～10000、特に1000～5000のものが好ましく用いられる。

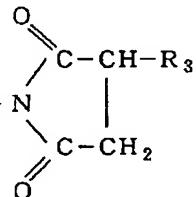
【0016】全潤滑油重量に対してのポリアルケニルこはく酸イミドの添加量は、窒素重量に換算して0.02重量%以上であり、好ましくは0.03～0.12重量%である。この添加量が0.02重量%未満では、硫酸による腐食・摩耗の抑制効果が十分でない。0.12重量%を超えて添加しても、このよう抑制効果は飽和し、

\* 0 mg KOH/g 未満であり、特には、40~100 mg KOH/g が好ましい。通常、塩基度としては、1.0 未満であり、特には、0.3~1.0 が好ましい。ここで、塩基度は、( [全Caの当量] / [アルキルサルチル酸またはフェノール誘導体の当量] ) - 1 で定義される。具体的には、シェル化学製 SAP 002、オスカ化学製 OSCA 431B、ルブリゾール製 LZ 89、LZ 6484、テキサコ製 TLA 308 などが用いられる。

【0013】全潤滑油重量に対しての塩基価の低いカルシウムサリチレート／カルシウムフェネートの添加量は、カルシウム重量に換算して0.01～0.1重量%であり、好ましくは0.05～0.1重量%である。この添加量が0.01重量%未満では分散清浄性が十分でなく、0.2重量%を超えて添加しても、灰分が増し適切でない。

【0014】 [ポリアルケニルこはく酸イミド] 本発明  
で用いるポarialケニルこはく酸イミドは、代表的には  
次の化1で表されるビス体が好ましく用いられる。次の  
化2で表されるモノ体も用いられる。  
20

【化 1】



コスト的にも好ましくない。

30 【0017】[その他の添加剤] 本発明のディーゼルエンジンには、用途に適応した性能を確保するため、さらに必要に応じて、前記以外の潤滑油添加剤を適宜添加して、総合性能を向上させることができる。このようなエンジン油添加剤として、ZnDTP、MoDTCのような有機金属系摩耗防止剤などの摩耗防止剤、オレフィンコポリマーやポリメタクリレートなどの粘度指數向上剤、酸化防止剤、流動点降下剤、防錆剤、消泡剤などがある。

[0018]

【実施例】本発明を実施例および比較例を用いて、より詳しく述べる。金属系清浄分散剤として、高塩基性のサリチレート、フェネート、スルホネートの1種類と、低塩基性のサリチレート、フェネート、スルホネートの1種類を組合せたエンジン油を供試油N o. 1～15として調製した。

【0019】供試油No. 1~15の金属系清浄分散剤の添加量を、表1および表2にエンジン油全重量に対する金属重量%として示す。これらの供試油には、ポリアルケニルコはく酸イミド（化1で表されるビス体、分子量：約1500）を4重量%（0.02窒素重量%）、

ジチオりん酸亜鉛を2重量%、流動点降下剤を0.3重量%、および、消泡剤を5ppm共通して添加している。基油としては、パラフィン系原油の減圧蒸留留分を、フルフラールによる溶剤抽出、水素化精製、および、MEK／トルエンによる溶剤脱蠣の精製処理を経た\*

\* 鉱油基油を用いた。この基油の40℃における動粘度: 72.42 mm<sup>2</sup>/s、粘度指数: 101である。

【0020】

【表1】

塩基価 mgKOH/g	供試油 No.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>高塩基性</b>									
Caアリテート 230	0.17	0.17	0.17						
Caジキート 250				0.17	0.17	0.17			
Caアルカリート 310							0.17	0.17	0.17
<b>低塩基性</b>									
Caアリテート 65	0.07			0.07			0.07		
Caジキート 80		0.07			0.07			0.07	
Caアルカリート 25			0.07			0.07			0.07
<b>硫酸腐食</b>									
酸中和性能	6	2	13	11	3	8	15	6	12
<b>I S O T</b>									
40℃粘度比	1.07	1.07	1.12	1.07	1.16	1.10	1.07	1.09	1.18
全酸価増加量	0.40	0.62	1.09	1.46	2.45	1.26	0.77	0.98	1.09
全塩基価残存	1.88	0.96	1.10	1.23	0	0	0.22	0	0
バブルコーカ試験	2.0	11.6	25.9	38.7	60.3	77.3	9.2	13.3	6.0
ホットチューブ試験	6.0	5.0	6.5	4.0	3.5	6.0	6.0	3.5	4.0

【0021】

【表2】

塩基価 mgKOH/g	供試油No.					
	10	11	12	13	14	15
<b>高塩基性</b>						
Mgアリチレート 340	0.11	0.11	0.11			
Mgアルミネート 400				0.11	0.11	0.11
<b>低塩基性</b>						
Caアリチレート 65	0.07			0.07		
Caアルミネート 80		0.07			0.07	
Caアルミニウム 25			0.07			0.07
<b>硫酸腐食</b>						
酸中和性能	3	4	9	4	2	16
<b>I S O T</b>						
40℃粘度比	1.06	1.12	1.17	1.07	1.16	1.20
全酸価増加量	1.20	1.87	2.25	0.92	2.51	2.11
全塩基価残存	2.43	1.58	0.05	1.44	0.31	0
パネルコーカ試験	8.5	38.2	44.8	48.7	37.7	57.1
ホットチューブ試験	5.0	4.0	5.0	6.0	5.0	3.5

【0022】調製した供試油No. 1~15について、硫酸による腐食性、I S O T 試験による酸化安定性、パネルコーカ試験による分散清浄性、および、ホットチューブ試験による耐熱性を評価した。その結果を表1、表2に併せて示す。

【0023】硫酸による腐食性として、酸中和能を評価した。酸中和能は、60℃の供試油99gに、7.5%硫酸1gを添加してホモミキサーを用いて攪拌後、この供試油に25×50mmのJ I S鋼板(JIS G3141 SPCC-S B)を72時間浸漬し、この供試油中に溶解した鉄(Fe)をICPにより分析した。溶解した鉄(Fe)をppm単位で表1、表2に示した。溶解量が多いほど硫酸による腐食性が高いこととなる。

【0024】I S O T 試験は、J I S K 2 5 1 4に準拠し、165.5℃、72時間の条件で行った。評価としては、試験前後の40℃における粘度の変化を粘度比として、試験前後の全酸価増加量をmgKOH/g単位で、また、全塩基価残存は、試験後に残存している全塩基価をmgKOH/g単位で測定し、表1、表2に示した。粘度比と全酸価増加量は、低い方が酸化に対する安定性が高い。また全塩基価残存は、高い方が酸化に対する安定性が高い。

【0025】パネルコーカ試験は、Federal Test Method No. 791B, Method No. 3462に準拠し、温度320℃で行い、デポジットの付着量をmg単位で測定し、表1、表2に示した。この析出量が低い方が清浄分散性が高い。また、ホットチューブ試験は、コマツエンジニアリング(株)製のホットチューブ試験機により、温度290℃

で行い、その評点を0.5単位で測定し、表1、表2に示した。この値が高い方が耐熱性に優れる。

【0026】表1、表2からわかるように、高塩基性のCaアリチレートと低塩基性のCaアリチレートを組合させた供試油No. 1、高塩基性のCaアリチレートと低塩基性のCaフェネートを組合させた供試油No.

2、および、高塩基性のMgアリチレートと低塩基性のCaアリチレートを組合させた供試油No. 10においては、硫酸腐食が少なく、酸化安定性も高く、清浄分散性にも優れることがわかる。

【0027】さらに、ポリアルケニルこはく酸イミドの添加量を変えた供試油の酸中和能を測定した。ここでの供試油は、ポarialケニルこはく酸イミドの添加量以外は前記供試油No. 1と同じ構成である。ポarialケニルこはく酸イミドの添加量を窒素量として0.07重量%まで変化させた場合、酸中和能を溶出した鉄(Fe)量(ppm単位)として測定し、図1に示す。ポarialケニルこはく酸イミドの添加量が、窒素量として0.02重量%、特には、0.04重量%以上の場合に硫酸腐食性に優れることがわかる。

【0028】

【発明の効果】本発明によるディーゼルエンジン用潤滑油は、(a) 塩基価100mgKOH/g以上の高塩基性カルシウムアリチレートをカルシウム量として0.04~0.2重量%、(b) 塩基価100mgKOH/g未満の低塩基性カルシウムアリチレートおよび/またはカルシウムフェネートをカルシウム量として0.01~0.1重量%、および、(c) ポarialケニルこはく酸

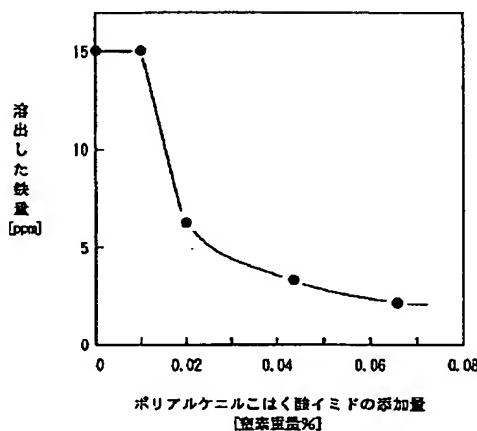
イミドを窒素量として 0.02 重量% 以上含有するもの、または、(a) 塩基価 100 mg KOH/g 以上の高塩基性マグネシウムサリチレートをマグネシウム量として 0.04 ~ 0.2 重量%、(b) 塩基価 100 mg KOH/g 未満の低塩基性カルシウムサリチレートをカルシウム量として 0.01 ~ 0.1 重量%、および、(c) ポリアルケニルこはく酸イミドを窒素量として 0.02 重量% 以上含有するものである。本発明によれ\*

\* ば、灰分の比較的少ないディーゼルエンジン用潤滑油であっても、清浄分散性に優れるとともに、硫酸による腐食・摩耗を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】ポリアルケニルこはく酸イミドの添加量を変化させた場合、酸中和能を溶出した鉄 (Fe) 量 (ppm 単位) として測定した結果を示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. \*

C 10 N 20:00  
30:04  
40:25

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所